

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-144528

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/02	3 2 1		F 0 1 N 3/02	3 2 1 A
B 0 1 D 46/00	3 0 2		B 0 1 D 46/00	3 0 2
B 0 1 J 23/22			B 0 1 J 23/22	A
23/847			23/84	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-228877

(22) 出願日 平成8年(1996)8月29日

(31) 優先権主張番号 60/003 037

(32) 優先日 1995年8月30日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000282

ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ
ベツトデンマーク国、リングビー、ニマレベエ
イ、55(72) 発明者 ハルドール・フレデリク・アクセル・トプ
サーデンマーク国、2950 ベドベック、フライ
デンレント・アレー、11

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジンの排ガスを処理するための方法および触媒装置

(57) 【要約】

【課題】 ディーゼル燃料エンジンからの排ガスに含まれる粒状物質を除去する方法を提供する。

【解決手段】 排ガス流と接触している間に、熔融状態または過冷した熔融状態である1つまたはそれ以上の無機化合物を担持したキャリアーを通して排ガス流を流し、無機化合物の熔融物および／または過冷した熔融物上に、排ガス流中の粒状物質を吸収し、吸着した粒状物質中の可燃物を焼却し、そして実質的に粒状物質を含まない排ガス流を回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディーゼル燃料エンジンからの排ガスに含まれる粒状物質を除去する方法であって、排ガス流と接触している間に、熔融状態または過冷した熔融状態である1つまたはそれ以上の無機化合物を担持したキャリアを通して排ガス流を流し、無機化合物の熔融物および/または過冷した熔融物上に、排ガス流中の粒状物質を吸収し、吸着した粒状物質中の可燃物を焼却し、そして実質的に粒状物質を含まない排ガス流を回収することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 無機化合物の融点が、500℃以下である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 無機化合物が、300℃～500℃の範囲の融点を有し、すすの燃焼において触媒活性である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 無機化合物が、 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 CsVO_3 、 NaVO_3 、 KVO_3 および K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4$ 、 KCuNbO_4 およびそれらの混合物の共融組成物から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】 キャリアが、ミネラルファイバーからなる請求項1に記載の方法。

【請求項6】 キャリアが、モノリス体である請求項1に記載の方法。

【請求項7】 ディーゼル排ガスから粒状物質を除去するために使用される蓄熱式触媒装置であって、この触媒装置は、多孔質表面に担持された1つまたはそれ以上の無機化合物を有する触媒を保持した少なくとも1つの触媒チャンバー（この無機化合物は、排ガスと接触する間に熔融状態または過冷された熔融状態であり、そして粒状物質の燃焼において活性を有する）、および触媒チャンバーの入口および出口端部の蓄熱器（この蓄熱器は、高い蓄熱能力を持つセラミック体の固定床の形状である）からなり、その際、排ガスの流れ方向は、定期的に逆転され、それによって触媒チャンバーから回収され、排ガスの流れ方向の逆転の前に蓄熱器を通った熱排ガスに含まれる熱量により、排ガスが蓄熱器入口で予熱される、上記装置。

【請求項8】 装置が、蓄熱器の間に2つの触媒チャンバーを備え、触媒チャンバーの間に加熱チャンバーを備えている請求項8に記載の蓄熱式触媒装置。

【請求項9】 加熱チャンバーが、加熱器を備えている請求項9に記載の蓄熱式触媒装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼル排ガスの処理に関する。特に、本発明は、ディーゼルエンジンの操作の際に発生する有害な化合物を除去する方法および装置に関する。

【従来の技術】 ディーゼルエンジンからの排ガスは、ガス状排気汚染物質の他に、エンジンの操作の際に形成されるすす状粒子とともに、ディーゼル燃料中の無機化合

物からの粒状物質を含んでいる。排ガス中の粒状物質、特にすすは、有害な多核有機化合物を多く含んでいる。従って、健康および環境問題の点から、排ガスから少なくともすすを取り除く必要がある。現在までに、ディーゼル排ガス中のすすの濃度を、環境的に受け入れられるレベルまで低減する方法を提供するための種々の試みがなされている。これらの方法は、一般に排ガスの濾過を基本としている。最近の技術で指摘されているフィルターは、多孔質壁で限られた複数の直線状のチャンネルを有する一体構造体の形状である。このチャンネルは、入口表面で開口しているチャンネルが出口表面で閉塞しているように、フィルターの入口および出口表面で交互に開口および閉塞している。これによって、フィルターに導かれる排ガスは、多孔質壁を通して出口端部の開口しているチャンネルに導かれ、そして排ガス中のすすは、この壁に付着する（ドイツ特許出願公開第3,043,995号明細書、ヨーロッパ特許第87,067号および特開昭63-162,014号公報）。ディーゼルエンジンの平均的な操作条件では、排ガスの温度は、付着したすす状粒子を燃やすために十分に高いものではなく、この粒子は、一定時間の負荷の後にフィルター壁の気孔に詰まる。フィルターの再生は、その場で、またはフィルターを取り外してオープン中で加熱処理し、堆積した物質の燃焼温度まで周期的に加熱することによって実施される。公知のフィルター壁の欠点は、再生が外部熱量の適用の必要性によりエネルギーを消費すること、そして通常使用されたフィルターの再生または取り替えの際のエンジンの通常操作モードの中断が必要であることにある。米国特許第4,515,758号には、濾過された排ガスのディーゼルのすすの燃焼温度を低下させる活性のある触媒物質によって、上記したタイプのフィルターの壁に付着したすす状粒子を連続的に焼却する方法が開示されている。触媒化されたフィルター壁は、低い温度でも再生することができるが、以前の一体型フィルターと同様に、フィルターの多孔質壁を通る排ガスの通過による高い圧力低下の問題があり、これはディーゼルエンジンの効率を低下させる。

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、公知のフィルターの欠点のないディーゼル排ガスからの典型的にはすすの状態の粒状物質を除去するための方法および触媒装置を提供することにある。

【課題を解決する手段】 表面の可燃性のすす状物質の触媒燃焼速度は、表面を粒子に接触させる効率に応じて異なることが観察された。接触効率は、析出した粒子を濡らす表面の能力に関係している。高い湿潤能力、および従ってディーゼル排ガス中に含まれる可燃性物質の燃焼における改善された触媒効率は、表面と接触する際のガスの温度とほぼ同じ温度の融点を有する触媒活性材料を含む表面により得られる。上記の観察に従って、本発明の方法は、ディーゼル燃料エンジンからの排ガスに含まれる粒状物質を除去する方法であって、排ガス流と接触

する際に、熔融状態または過冷した熔融状態(subcooled melt)の1つまたはそれ以上の無機化合物を吸着した表面上に排ガス流を流し、無機化合物の熔融物および/または過冷した熔融物上に、排ガス流中の粒状物質を吸着し、そして吸着した粒状物質中の可燃物を焼却し、それによって実質的に粒状物質および可燃物を含まない排ガス流を得る、上記方法である。通常の操作条件では、ディーゼルエンジンの排ガス温度は、操作時間の大部分において400℃未満であり、これに対してディーゼル排ガス中の主な粒子成分であるすすの燃焼温度は、500℃を超える。従って、ディーゼルエンジンの通常の操作において必要な接触効率を提供するために、無機化合物の融点は、約500℃以下であり、好ましくは約400℃以下である。さらに、吸着表面の閉塞を避けるために、ディーゼル排ガスの通常の温度インターバルで、無機熔融物または過冷した熔融物に堆積したすすを、連続的に燃焼させることが重要である。本発明で使用するのに好ましい無機化合物は、融点が300～500℃であり、すすの燃焼において触媒活性である化合物である。すすの触媒燃焼で通常使用される化合物は、バナジウム、タングステン、銅、マンガン、コバルト、モリブデン、銀およびクロムの酸化物である。しかしながら、上記の金属酸化物は、ディーゼルエンジンの通常の操作における排ガス温度よりも非常に高い融点を有する。この融点は、金属酸化物格子に欠陥を導入することによって低下させることができる。さらに、上記の金属のいくつかの硫酸塩、特にピロ硫酸塩は、本発明で使用するのに十分に低い融点を有する。要求される範囲内の融点を有する共融組成物は、1つまたはそれ以上の上記の触媒活性金属を含有し、2つまたはそれ以上のセシウム、カリウム、ナトリウム、亜鉛および銅の酸化物、硫酸塩、バナジン酸塩および/またはニオブ酸塩からなる混合物、例えば $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CsVO}_3 \cdot \text{NaVO}_3 \cdot \text{KVO}_3$ および $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4$, KCuNbO_4 およびそれらの混合物を基材としている。すすの焼却において触媒として使用する場合に、上記の組成物は、代表的には通常の手法で、容量に対し表面の比率の高い粒子、繊維、または幾何学的形状物(geometrical bodies)の形態のアルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ、ジルコニアまたはそれらの混合物の多孔質キャリアーに担持され、能率的に排ガスと接触する。本発明で使用するのに有用な触媒は、特にミネラルウールキャリアーを触媒フィルター体に圧縮し、上記の共融組成物をキャリアーの表面にコーティングすることによって製造される。繊維状触媒キャリアーでは、効率のための2つの重要なパラメータは、繊維の径とキャリアーの気孔率である。繊維の径は、繊維製造工程において制御され、一方で最終的なディーゼルスす触媒の気孔率は、繊維のパッキングにより制御される。能率的な触媒を得る1つの方法は、ロックウールパッチのようなミネラルウールを

使用し、バックすることによって希望する気孔率を得て、その間に繊維材料のガラス転移温度よりも高い温度で燃焼させる。ガラス転移温度に達したときに、繊維を焼結させ、橋かけ状パターンをつくる。ミネラルウールを焼結させる温度および時間は、代表的には700℃で1～10時間である。気孔率は、最終生成物において50%～95%で変化する。繊維をゾル、例えばシリカゾルでさらに処理し、繊維間にリンクを生ぜしめることにより良好な機械特性を得ることができる。このゾル処理により、すすの燃焼において活性化エネルギーが低下しても活性な触媒物質の付着が改善される。この触媒は、接触容器に固定床方式で装填してもよい。さらに、有用な触媒形状は、入口から触媒の構造を通して別の出口まで延びている複数の開口通路を備えたモノリスまたはハネカム型キャリアーである。これらの触媒は、ガス流に対して抵抗の低い高幾何学表面を提供する。ディーゼル排ガスを上記のマルチチャンネル触媒体を通す際に、粒状物質の除去は、粒子のチャンネル壁への物質移動を促進するためにガスの乱流を必要とする。直線チャンネル一体キャリアー中の乱流または渦流は、主にガスの入口部分での端部を過ぎて観察される。従って、ディーゼル排ガスから粒状物質を除去する効率のよいモノリスまたはハネカム構造の触媒装置は、主に直線チャンネルを有するモノリス切片の連続した少なくとも1つのセクションからなる。この切片は、構造物中にお互いに距離を置いて配置され、そして触媒装置に導入される排ガスは、それぞれのモノリス切片の入口部分での端部の影響により乱流または渦流に移行し、ガス中の粒状物質は、この切片のチャンネル壁に移動し、堆積する。本発明は、さらに触媒チャンバーが、触媒チャンバーを出る熱排ガスに含まれる熱量を蓄えることのできるセラミック体の充填床またはモノリス構造の形態の蓄熱器を、入口端部および出口端部に備えている蓄熱系として構成された触媒装置中で実施することができる。そのような装置において、ディーゼル排ガスは、交互の流れ方向で蓄熱器および触媒チャンバーを通して流れる。冷排ガスは、触媒チャンバーの入口で蓄熱器を通して流入される。これによって、このガスは、触媒チャンバー中で粒状物質の触媒燃焼のできる温度まで、蓄熱器中で予熱される。ガスの燃焼により、温度は、触媒チャンバー中で上昇し、熱い浄化された排ガスは、チャンバーの出口で蓄熱器を通して装置から回収される。これによって、蓄熱器は、熱排ガスの過剰な熱量により加熱される。一定の操作時間の後に、冷排ガス流は、次の操作サイクルで逆転し、ガスは、前の操作サイクルで熱排ガスにより加熱された蓄熱器に導入される。従って、本発明は、さらにディーゼル排ガスから粒状物質を除去するために使用される蓄熱式触媒装置であって、この触媒装置は、多孔質表面に担持された1つまたはそれ以上の無機化合物を有する触媒を保持した少なくとも1つの触媒チャンバー(この無機化

合物は、排ガスと接触する際に溶融状態または過冷された溶融状態であり、そして粒状物質の燃焼において活性を有する)、触媒チャンバーの入口および出口端部の蓄熱器(この蓄熱器は、高い蓄熱能力を持つセラミック体の固定床の形状である)からなり、その際、排ガスの流れ方向は、定期的に逆転され、それによって触媒チャンバーから回収され、排ガスの流れ方向の逆転の前に蓄熱器を通った熱排ガスに含まれる熱量により、排ガスが蓄熱器入口で予熱される、上記装置を提供する。好ましい構造の形態では、蓄熱式触媒装置は、蓄熱器の間に2つの触媒チャンバーを備え、触媒チャンバーの間に加熱チャンバーを備えており、この加熱チャンバーは、第一触媒チャンバーから出る排ガスに熱量を供給する加熱器、例えばバーナーまたは電気加熱器を備えている。どの形態の構造においても、触媒チャンバーは、好ましくは上記したような担持触媒粒子、またはモノリス触媒体を負荷されている。

【実施例】

例 1

$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ をモル比 1 : 1 : 0.1 で混合することによって、一般式 $\text{CsKNa}_{0.1}\text{V}_{3.3}\text{O}_{9.3}$ を有する共融組成物を製造した。この組成物の融点は、338℃で熱重量測定(thermal gravimetric analysis; TGA)により測定された。2重量%のすすを、*

* 上記組成物の試験サンプルに混合し、すす燃焼をTGAで測定した。すすの燃焼開始は、304℃で測定され、燃焼速度は、380℃で最高であった。

例 2

例 1 で製造された共融組成物に、1モルの共融組成物当たり1モルの KCuNbO_4 を混合することによって製造された一般式 $\text{CsK}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{V}_{3.3}\text{Nb}_{0.9}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{12.9}$ を有する共融組成物は、TGAで測定して融点が421℃であった。この組成物に混合されたすす(2重量%)は、259℃で燃焼を開始し、最高の燃焼速度は320℃であった。

例 3

ロックウールキャリアーを、

5. 6重量%Cs

2. 5重量%Cu

3. 9重量%Nb

0. 8重量%Na

8. 1重量%K

7. 7重量%V

を、上記成分の可溶性塩を含有する水溶液でキャリアーに含浸し、一般式 $\text{CsK}_{0.9}\text{Na}_{0.9}\text{V}_{3.6}\text{NbCu}_{0.3.6}$ の共融組成物でコーティングした。含浸したキャリアーをディーゼル排ガスからのすすの燃焼で試験した。すすの燃焼は、240℃で開始し、燃焼活性は360℃で最高であった。